

Process for the manufacture of particles of semicrystalline polymers of controlled particle size, products obtained and application of these products

Patent Number: FR2588263
Publication date: 1987-04-10
Inventor(s): MICHEL ALAIN; BERT MICHEL; BRUGIERE SYLVIE; GUYOT ALAIN; RENARD HENRI
Applicant(s): CENTRE NAT RECH SCIENT (FR)
Requested Patent: ☐ FR2588263
Application Number: FR19850015158 19851009
Priority Number(s): FR19850015158 19851009
IPC Classification:
EC Classification: C08J3/14
Equivalents:

Abstract

Process for the manufacture of particles of semicrystalline polymers, characterised in that it consists: - first of all, in dissolving this polymer in a solvent, with heating and with stirring until a solution in a homogeneous liquid phase is obtained; - then, in cooling in order to recrystallise the polymer without the appearance of a liquid-liquid phase separation; - and, finally, in removing the solvent. Envisaged application: ion exchange resins, particles for fluidisation, aqueous dispersions, film resins supporting catalysts or chemical reactants.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 588 263

②1 N° d'enregistrement national :

85 15158

⑤1 Int Cl⁴ : C 08 J 3/12, 3/02; B 01 J 47/00; C 08 F 255/00,
8/00 / (C 08 F 255/00, 220:32).

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 9 octobre 1985.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 15 du 10 avril 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS), établissement public
doté de la personnalité civile et de l'autonomie financière.*
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : Alain Michel, Michel Bert, Sylvie Brugiere,
Alain Guyot et Henri Renard.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Michel Laurent.

⑤4 Procédé pour la fabrication de particules de polymères semi-cristallins de granulométrie contrôlée, produits obtenus
et application de ces produits.

⑤7 Procédé pour la fabrication de particules de polymères
semi-cristallins, caractérisé en ce qu'il consiste :

- tout d'abord, à dissoudre ce polymère dans un solvant, à
chaud et sous agitation jusqu'à obtenir une solution en une
phase liquide homogène;
- puis, à refroidir pour faire recristalliser le polymère sans
faire apparaître une séparation de phase liquide-liquide;
- et enfin, à éliminer le solvant.

Application envisagée : résines échangeuses d'ions, parti-
cules pour fluidisation, dispersions aqueuses, résines pellicu-
laires supports de catalyseurs ou de réactifs chimiques.

FR 2 588 263 - A1

2588263

- 1 -

PROCEDE POUR LA FABRICATION DE PARTICULES DE POLYMERES
SEMI-CRISTALLINS DE GRANULOMETRIE CONTROLEE, PRODUITS
OBTENUS ET APPLICATION DE CES PRODUITS.

5 L'invention concerne un nouveau procédé pour la fabrication de particules de polymères semi-cristallins de granulométrie contrôlée. Elle concerne également les particules ainsi obtenues ; elle se rapporte enfin à des applications de ces particules.

10 Il existe différents procédés pour obtenir des polymères semi-cristallins et plus particulièrement des polypropylènes sous forme pulvérulente à partir du polymère obtenu à la polymérisation sous forme de grains ou à partir de polymères sous forme de granulés obtenus par extrusion.

15 Le broyage cryogénique est un de ces procédés, mais il conduit d'une part à des particules de polymère avec une très large distribution de tailles, et d'autre part à des formes diverses, mais non sphériques, ce qui peut être un inconvénient pour de nombreuses applications.

20 Un autre procédé consiste à émulsifier le polymère semi-cristallin dans l'eau. Dans le brevet US-A-3 746 681, on a décrit un procédé adapté au polyéthylène qui fait appel à des températures généralement élevées, égales ou supérieures à 200°C, mais également à des pressions élevées supérieures à dix bars et à des vitesses
25 d'agitation importantes de l'ordre de 8000 à 10 000 t/mn liées à la forte viscosité du polymère à l'état fondu. Les particules élaborées dans ce procédé n'ont pas une distribution de tailles étroite et vont de 30 microns à
30 quelques microns. En outre, ces conditions dures d'émulsification (température et pression élevées) ne permettent pas de mettre sous forme de particule avec une granulométrie étroite et contrôlée des polymères semi-cristallins greffés comportant des fonctions chimiques
35 sensibles aux réactions d'hydrolyse, telles que par

2588263

- 2 -

exemple les fonctions oxirannes ou esters.

5 Dans le brevet français FR-A-2 448 514, on a décrit la coémulsification d'un mélange de polypropylène isotactique et de polypropylène amorphe fonctionnalisé avec des groupements acides ou anhydrides d'acide pour les rendre autoémulsifiables, par adjonction d'une base telle que par exemple la potasse. La mise en émulsion dans l'eau s'effectue à plus de 170°C, donc à une pression égale ou supérieure à 7 bars. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'émulsifier un polypropylène non greffé ou un polymère comportant des fonctions sensibles aux réactions d'hydrolyse, telles que par exemple des groupements oxirannes ou esters.

15 Un troisième procédé consiste à dissoudre le polymère dans un liquide compatible jusqu'à obtenir une solution homogène, puis à refroidir cette solution jusqu'à obtenir une séparation de phase liquide/liquide avant le processus de solidification, et enfin à extraire le liquide compatible avec un solvant. Le brevet européen EP-A-0044052 décrit un procédé du type en question permettant de préparer des particules poreuses de polypropylène, à partir d'une solution dans un ester du pentaé-
20 rithrol et d'un acide gras. Le fait d'obtenir des particules avec une forte porosité est un inconvénient pour les principaux domaines d'utilisation envisagés, à savoir matériaux pour résines échangeuses d'ions en général et plus particulièrement résines échangeuses d'ions à cinétique d'échange rapide ou réalisation de matériaux composites à base de fibres imprégnées. En outre, compte-tenu de la taille des particules obtenues (50 à 700 microns), ces particules ne sont pas dispersa-
25 bles en phase aqueuse pour être utilisées sous forme d'émulsion.

35 Dans le brevet FR-A-2 362 890, on a proposé de remplacer cet ester du pentaé- rithrol par un liquide compa-

2588263

- 3 -

tible. On obtient ainsi un solide polymère microporeux caractérisé par une microstructure cellulaire tridimensionnelle à vides, c'est-à-dire une série de cellules fermées, de forme sensiblement sphérique, et de pores qui relie des cellules voisines. Ce procédé ne permet donc pas d'obtenir des particules.

Bref, à ce jour, on ne sait pas réaliser économiquement des particules non poreuses à granulométrie contrôlée.

L'invention pallie ces inconvénients. Elle vise un procédé pour la préparation de polyoléfines semi-cristallines sous forme de poudre, notamment de particules sphériques, avec une granulométrie contrôlée, ces particules étant parfaitement adaptées aux différentes applications envisagées.

Un autre but de l'invention est également de réaliser des suspensions aqueuses de particules fines, notamment sous forme sphérique.

Un autre but de l'invention vise à réaliser des résines pelliculaires à base de polypropylène fonctionnalisé.

D'autres buts de l'invention apparaîtront mieux dans la suite de la description.

Le procédé de l'invention pour la fabrication de particules de polymères semi-cristallins, notamment de polyoléfines, se caractérise en ce qu'il consiste :

- tout d'abord, à dissoudre ce polymère à chaud et sous agitation, dans un solvant jusqu'à obtenir une solution liquide homogène,
- puis, à refroidir pour faire recristalliser le polymère, sans faire apparaître une séparation de phase liquide/liquide,
- et enfin, à éliminer le solvant.

En d'autres termes, l'invention concerne un procédé d'élaboration de particules de polymère semi-

2588263

- 4 -

cristallins, par recristallisation de ce polymère à partir d'une solution homogène de celui-ci dans un bon solvant et par conséquent sans séparation de phase liquide-liquide avant le processus de solidification.

5 Avantageusement, en pratique :

 - le polymère semi-cristallin, est du polypropylène isotactique, et le solvant est choisi dans le groupe constitué par le xylène, l'orthodichlorobenzène, le decahydronophtalène, et le décane comme déjà dit sous
10 agitation et à chaud ;

 - on refroidit cette solution soit lentement dans le récipient de dissolution, soit ^{en transvasant,} cette solution dans un récipient à température ambiante, voire à plus basse température ;

15 - on ajoute, sous agitation, à la solution chaude homogène de polymère, de l'eau à une température proche de celle de la solution chaude, jusqu'à obtenir une émulsion eau dans l'huile avant de recristalliser le polymère lors du refroidissement ;

20 - dans une variante, on continue à ajouter de l'eau chaude dans l'émulsion eau dans l'huile, jusqu'à obtenir l'inversion de phase (huile dans eau), puis on refroidit cette émulsion ; ce refroidissement peut être effectué essentiellement de deux manières :

25 . soit rapidement (de l'ordre de quelques secondes, voire minutes) et l'on obtient des particules de l'ordre du micron, parfois même inférieure au micron,

 . soit plus lentement (de l'ordre de l'heure)
30 et l'on obtient des particules plus grosses (plus de cinq microns) ;

 - l'eau chaude ajoutée contient un agent émulsifiant ;

 - l'élimination des solvants s'effectue de manière
35 connue soit par extraction, lavage et séchage, éven-

2588263

- 5 -

tuellement passage sur filtre.

5 Dans une variante avantageuse, le procédé de l'invention peut être associé à un processus de fonctionnalisation des particules de granulométrie appropriée. Cette fonctionnalisation qui consiste à apporter par greffage des fonctions chimiques sur le squelette polymère, peut être effectuée de différentes manières, et notamment par la technique décrite par le Demandeur dans le brevet FR-A-2 517 682 (correspondant connu
10 US-A-4 443 584).

Dans une première forme de réalisation, cette fonctionnalisation peut être effectuée sur le polymère de départ lui-même.

15 Dans une deuxième forme de réalisation, elle peut être effectuée sur les particules obtenues selon le procédé.

Avantageusement, cette fonctionnalisation peut aussi être réalisée dans la solution même de polymère avant refroidissement de la composition.

20 L'invention concerne également des applications des particules de polymère préparées conformément à l'invention, comme résines échangeuses d'ions ou dans l'imprégnation de fibres pour la fabrication de matériaux composites ou sous forme de dispersions aqueuses.

25 La manière dont l'invention peut être réalisée et les avantages qui en découlent ressortiront mieux des exemples de réalisation qui suivent donnés à titre indicatif et non limitatif.

30 Si dans ces exemples, on utilise essentiellement du polypropylène isotactique, il est entendu que l'invention n'est nullement limitée à ce type de polymère, puisqu'elle englobe tous les polymères semi-cristallins, notamment les autres polyoléfines, telles que par exemple le polyéthylène, le polybutène.

35 Sauf indication contraire, dans ces exemples, le

2588263

- 6 -

polypropylène mis en oeuvre est un polypropylène commercialisé par Naphtachimie sous la marque déposée "NAPRYL 61200", de masse moléculaire en poids $\overline{M}_w = 330\ 000$ et de masse moléculaire en nombre $\overline{M}_n = 70\ 000$. Pour chaque type de population de particules, on détermine les diamètres par un examen de microscopie électronique à balayage qui permet de définir un diamètre moyen en nombre D_n qui est une moyenne arithmétique des diamètres, et un diamètre moyen en poids D_p donné par la relation :

$$D_p = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=0}^n m_i D_i^3}{\sum_{i=0}^n m_i}}$$

m_i étant la masse de la particule de diamètre D_i et n le nombre de particules mesuré.

Le rapport de ces deux grandeurs D_p/D_n définit la polydispersité des tailles des particules obtenues.

La mise en solution du polymère est effectuée dans un réacteur double enveloppe permettant la circulation d'un fluide thermostaté. Ce réacteur est surmonté d'un réfrigérant ascendant permettant d'atteindre la température d'ébullition du solvant utilisé. Ce réacteur est également muni d'un système d'agitation avec une pale en forme d'ancre, afin d'agiter la composition.

Après recristallisation, le polymère est filtré sur un verre fritté, puis est lavé avec de l'acétone jusqu'à éliminer complètement le solvant résiduel retenu dans les particules du polymère.

De même, sauf indication contraire, dans les tableaux, la concentration C de polymère est donnée en grammes de polymère par litre de solvant et les diamè-

2588263

- 7 -

tres Dn et Dp sont indiqués en microns.

Exemple 1 :

A l'aide de l'appareillage décrit ci-dessus, on dissout sous agitation des quantités variables de polypropylène NAPRYL dans 250 ml d'orthodichlorobenzène, à 150°C. La solution est refroidie par transfert dans un bécher de un litre. On passe de 150°C à 50°C en 45 minutes environ. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I ci-après.

10

TABLEAU I

| C | Dn | Dp | Dp/Dn |
|-----|-----|----|-------|
| 50 | 1,7 | 2 | 1,18 |
| 100 | 4,9 | 7 | 1,43 |
| 267 | 61 | 81 | 1,40 |

15

20

On observe que les dimensions des particules sont fonction de la concentration. Pour des concentrations égales ou supérieures à 100, les particules obtenues ne sont pas sphériques, mais d'aspect prismatique.

Exemple 2 :

25

On répète l'exemple 1 mais on effectue le refroidissement de manière plus lente dans le réacteur lui-même. Le temps nécessaire pour passer de 150°C à 50 °C est de quatre heures. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II ci-dessous.

30

TABLEAU II

| C | Dn | Dp | Dp/Dn |
|-----|-----|-----|-------|
| 270 | 116 | 147 | 1,26 |
| 400 | 119 | 153 | 1,28 |

35

2588263.

- 8 -

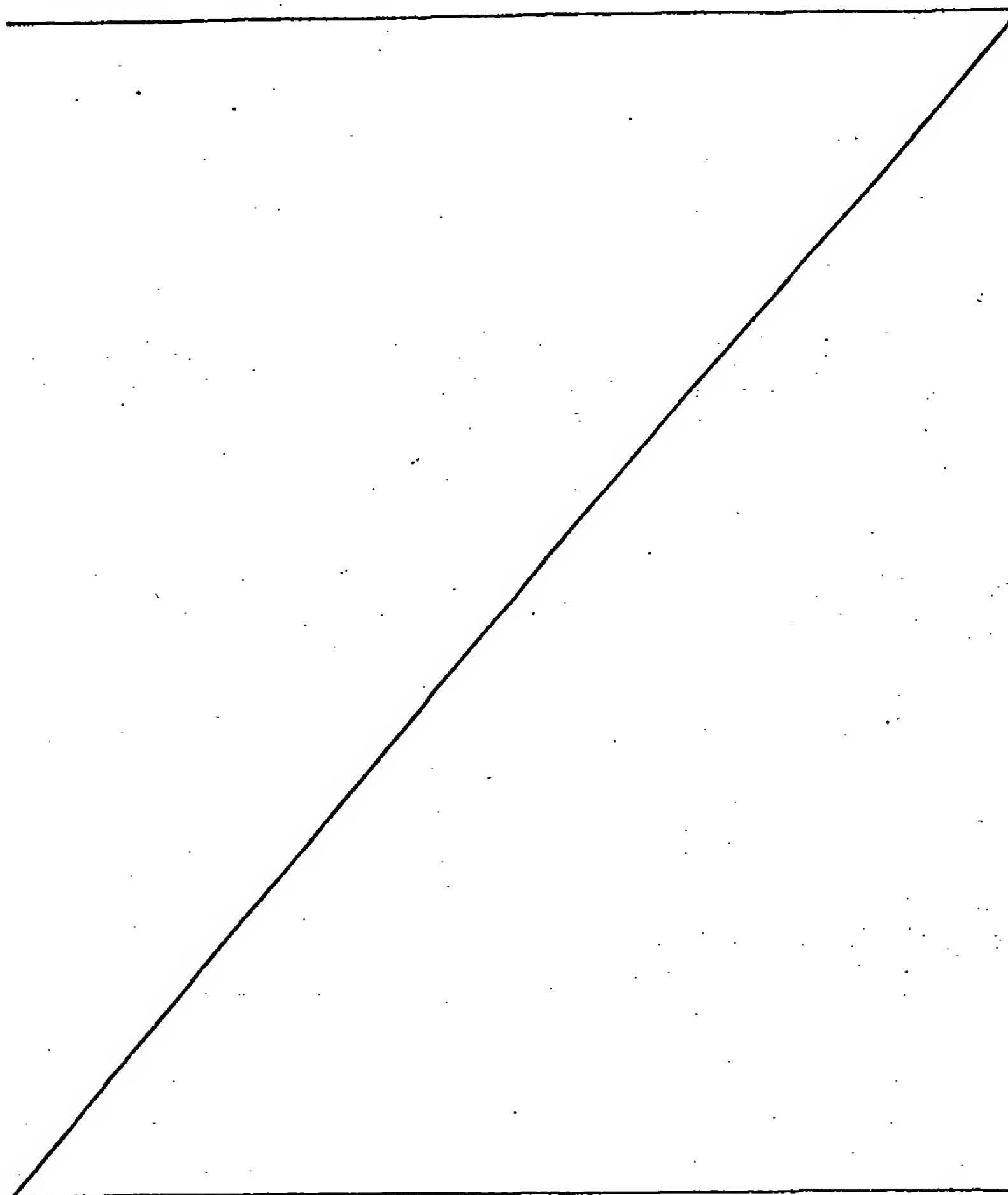
Ainsi, le domaine de concentration pour lequel la taille des particules varie avec la concentration est plus restreint pour un refroidissement lent que pour un refroidissement rapide.

5

Exemple 3 :

On répète l'exemple 1 mais en changeant le solvant.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III ci-après.



2588263

T A B L E A U III.

| Solvant | Température d'ébullition (°C) | C | Dn | Dp | Dp/Dn |
|-------------------------------|-------------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| Xylène | 140 | 100 | 92,2 | 93,5 | 1,01 |
| | | 270 | 37,3 | 39,7 | 1,06 |
| | | 400 | 18,9 | 21,1 | 1,11 |
| Décane | 173 | 150 | 147,2 | 171 | 1,16 |
| | | 270 | 135,7 | 150,7 | 1,10 |
| | | 400 | 251 | 278 | 1,10 |
| Décahy- dronaph- talène | 190 | 270 | 67,9 | 96,8 | 1,42 |
| | | 350 | 78,06 | 95,4 | 1,22 |
| | | 600 | 151,2 | 188,5 | 1,24 |

2588263.

- 10 -

L'examen des clichés de microscopie électronique des particules ainsi réalisées et quelque soit le solvant, montre que celles-ci sont essentiellement sphériques pour des concentrations en polymère supérieures ou égales à 100 g/l et que leur polydispersité en taille varie avec la nature du solvant.

Dans le xylène, pour des concentrations de 100 g/l ces particules sont parfaitement sphériques et monodisperses en taille. Lorsque la concentration change, les caractéristiques morphologiques restent inchangées.

En outre, la taille des particules élaborée dans le xylène par recristallisation décroît lorsque la concentration du polymère augmente.

Exemple 4 :

On répète l'exemple 1 mais en faisant varier la température de la solution de polypropylène à partir de laquelle est effectué le transvasement rapide pour le refroidissement.

On remplace également le solvant par du décane, et on effectue la mise en solution à 158°C sous agitation.

La solution obtenue est alors refroidie lentement sous agitation dans le réacteur lui-même jusqu'à une température initiale T_i avant le refroidissement. Une fois que cette température T_i est atteinte, le contenu du réacteur est transvasé dans un bécher.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

| Ti (°C) | Dn | Dp | Dp/Dn |
|---------|----|-----|-------|
| 158 | 86 | 130 | 1,5 |
| 148 | 45 | 56 | 1,24 |
| 132 | 15 | 20 | 1,33 |
| 125 | 13 | 15 | 1,15 |
| 110 | 13 | 14 | 1,07 |

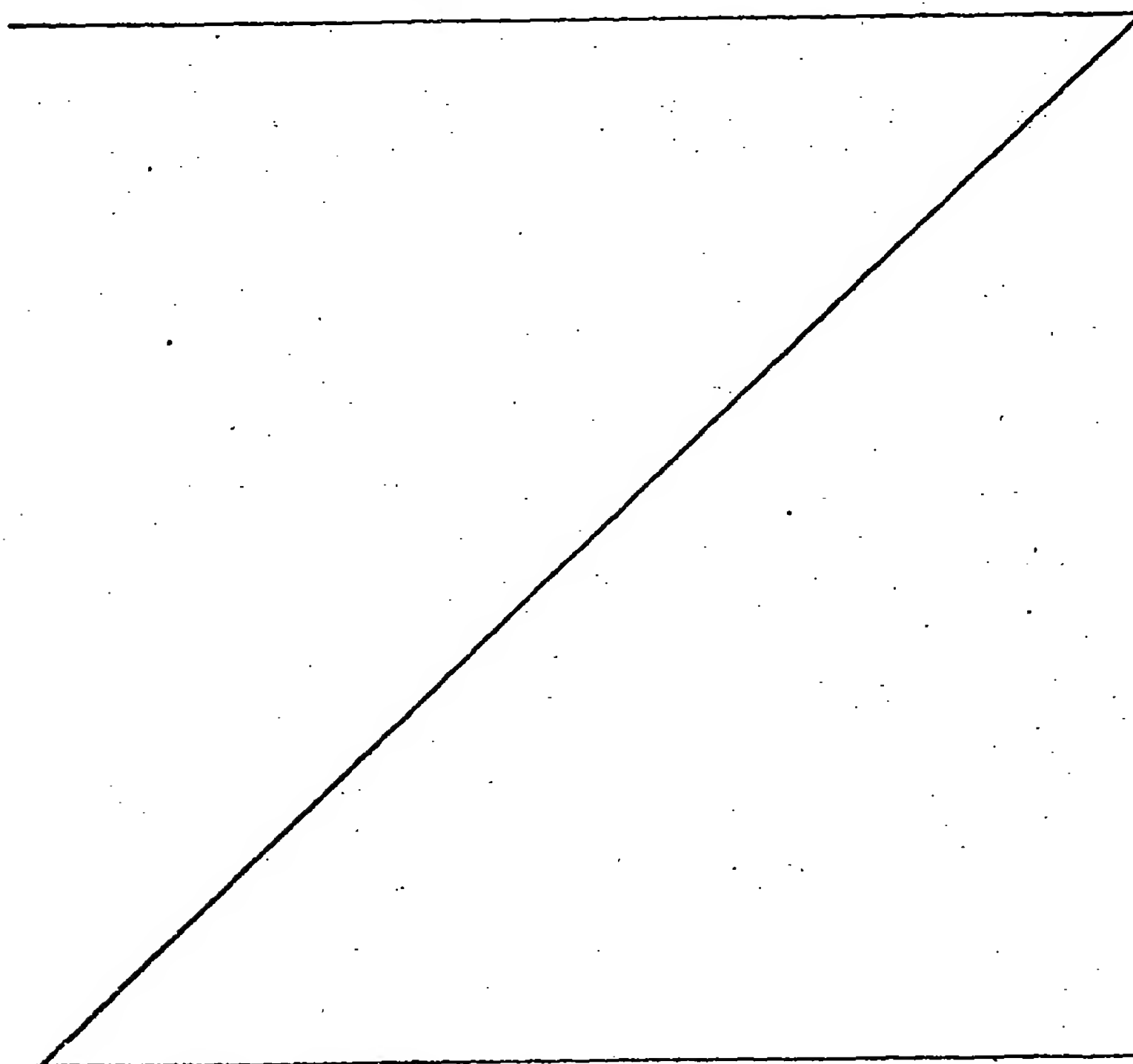
2588263

- 11 -

Les clichés de microscopie électronique des particules ainsi réalisées montre que celles-ci sont proches d'une sphère quelle que soit la température T_i mais que leur taille est fortement dépendante de cette température. Enfin, plus la température initiale de la solution est basse, plus la dispersion est limitée. Ainsi, à 110°C, les particules sont presque monodisperses.

Exemple 5 :

On répète l'exemple 4, mais en utilisant du polypropylène fonctionnalisé présentant des greffons méthacrylates de glycidyle (fonction oxirannes). La concentration du polymère est réglée à 50 g/l et le volume de décane à trois litres. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau V.



2588263

- 12 -

TABLEAU V

| Taux de méthacrylate de glycidyle greffé (%) | Masse moléculaire du polymère greffé ($M_w \times 10^{-3}$) | Température de la solution avant refroidissement (°C) | Dp | Dp | Dp/Dn |
|--|---|--|------|------|-------|
| 10 | 124 | 132 | 18,7 | 22,4 | 1,19 |
| 4 | 110 | 132 | 10,3 | 11,9 | 1,15 |
| 0 | 131 | 110 | 1,3 | 1,5 | 1,15 |
| 6 | 110 | 110 | 1,4 | 1,6 | 1,14 |
| 10 | 124 | 110 | 2,5 | 3,0 | 1,20 |

2588263

- 13 -

L'examen des clichés de microscopie électronique montre que les particules de polypropylène greffée obtenues pour une température initiale avant refroidissement de 150°C ont une forme à peu près sphérique avec des tailles comprises entre vingt et dix microns. En revanche, les particules élaborées par recristallisation à partir d'une solution ramenée à 110°C avant refroidissement rapide, ne sont pas sphériques mais parallélépipédiques ou cubiques avec des tailles comprises entre 1,5 et 2,5 microns, contrairement aux enseignements de l'exemple précédent.

Enfin, pour des taux de greffage inférieurs ou égaux à 10 %, on observe que la présence des greffons méthacrylates de glycidyle sur le squelette polypropylène n'altère pas le processus de formation des particules élaborées par recristallisation dans un bon solvant et ne modifie pas de façon sensible la granulométrie de ces particules.

Exemple 6 :

Dans une solution de 200 ml de décahydronaphtalène, à 190°C sous agitation, on dissout vingt grammes de polypropylène et 1,5 g de polystyrène de masse moléculaire Mw 235 000. Une fois la dissolution obtenue à 190°C, on arrête l'agitation et on refroidit lentement la solution dans le réacteur lui-même. On extrait ensuite le polystyrène par du toluène.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VI ci-après.

TABLEAU VI

30

| Concentration | | Dn | Dp | Dp/Dn |
|---------------|-------------|-------|------|-------|
| polypropylène | polystyrène | | | |
| 100 | 7,5 | 18,9 | 19,9 | 1,05 |
| 150 | 12,5 | 35,7 | 46,6 | 1,3 |
| 200 | 15 | 106,5 | 131 | 1,2 |

35

2588263

- 14 -

L'examen des clichés de microscopie électronique des particules de polypropylène obtenues après extraction du polystyrène par le toluène montre que ces particules sont sphériques quelle que soit la concentration des deux polymères de départ et présentent une morphologie alvéolaire.

Exemple 7 :

On répète l'exemple 1. Une fois que le polypropylène isotactique a été dissout à chaud sous agitation, on laisse la température de la solution s'abaisser jusqu'à 100°C. A ce moment, on introduit lentement dans la solution de l'eau bouillante contenant un agent émulsifiant non ionique, tel que le polyoxyéthylène-polyoxypropylène commercialisé par BASF sous la marque PE 6 800 (POX). Cette eau bouillante est introduite à l'aide d'une pompe péristaltique dans la solution maintenue sous forte agitation. Il importe que la concentration de la solution de polymère ne provoque pas la recristallisation de celui-ci dans les plages de températures comprises entre 90° et 100°C. En pratique, il suffit que cette concentration reste inférieure à 200 g/l.

On réalise ainsi une émulsion d'eau dans la solution de polymère qui reste en milieu continu. Puis à partir d'un certain volume d'eau ajouté, et en fonction de l'agitation, on observe l'apparition du phénomène d'inversion de phase, l'eau devenant le milieu continu et la solution de polymère passant sous la forme de gouttelette dispersés dans la phase aqueuse. On obtient ainsi des particules de l'ordre du micron.

En revanche, si l'on n'atteint pas cette inversion de phase, le refroidissement de l'émulsion eau dans solution de polymère entraîne la formation de particules dont les dimensions peuvent varier du micron jusqu'à la dizaine de microns et dont la forme n'est généralement

2588263

- 16 -

TABLEAU VII

| Essai n° | viscosité du polymère greffé (Pa/s) | Taux de greffage % | Solvant | °C | V eau/ Vsolvant en volume | Type de refroidi- ssement | Taille particules Dn |
|-------------|---|--------------------------|--------------------------------|-----|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| A | 1 200 | 11,5 | Orthodi- chloro- benzène | 100 | 3 | eau | 1 à 3 |
| B | 70 | 9 | idem | 130 | 4 | acétone | 5 |
| C | 10 | 1,5 | décane | 130 | 4 | eau | 1 à 5 |
| D | 700 | 5,6 | décahydro- naphtalène | 130 | 4 | eau | 2 à 4 |

2588263

- 17 -

Exemple 9 :

On répète l'exemple 8, mais en augmentant la quantité d'eau chaude ajoutée.

L'inversion de phase apparaît pour des rapports eau/solvant supérieurs à trois. Mais cette inversion n'est pas spontanée. Elle doit être provoquée, soit par addition d'un volume d'eau important, soit par une brusque variation de vitesse d'agitation, soit enfin en ajoutant dans l'émulsion une petite quantité d'une solution concentrée aqueuse de l'émulsifiant.

L'inversion de phase est observée par un brusque changement de la viscosité qui modifie alors les conditions d'agitation.

Lorsque l'inversion de phase est réalisée, le refroidissement rapide est obtenu par un transvasement direct du contenu du réacteur dans un volume d'eau équivalent à température ambiante ou dans de l'acétone maintenue à 0°C.

Après élimination du solvant, les particules obtenues sont sphériques et très fines et ont une granulométrie de l'ordre du micron avec une polydispersité étroite. Ainsi, elles sont facilement redispersables dans de l'eau en présence d'un agent émulsifiant.

Ainsi, les exemples 7, 8 et 9 montrent qu'il est possible d'émulsifier du polypropylène isotactique, greffé ou non, dans des conditions douces, par l'intermédiaire d'une solution de ce polymère dans des solvants tels que l'orthodichlorobenzène, le décane ou le décahydronophtalène, alors que jusqu'à ce jour, ce polymère était réputé particulièrement difficile à mettre économiquement sous forme d'émulsion. Ainsi, ce procédé est particulièrement bien adapté à l'élaboration de particules de polypropylène modifié chimiquement, notamment de particules fonctionnalisées comportant des fonctions oxiranes ou esters, à condition notamment

2588263

- 18 -

d'utiliser un émulsifiant de type cationique comme un ammonium quaternaire, ou des fonctions chlorométhylstyrène.

5 En outre, ce procédé qui est souple permet d'obtenir des particules de polypropylène isotactique fines dont la taille est comprise entre un et vingt microns avec une émulsion sans inversion de phase et de l'ordre du micron, voire du sub-micron avec inversion de phase.

Exemple 10 :

10 En mettant en oeuvre le procédé de greffage décrit par le Demandeur dans la demande de brevet FR-A-2 517 682 visée dans le préambule, on réalise des structures hydroperoxydiques greffées sur le squelette polypropylène au cours de l'ozonisation. Celles-ci sont décomposées
15 à température modérée (50-70°C) en présence d'un système oxydo-réducteur à base d'octoate de cobalt. On peut alors amorcer la polymérisation radicalaire du chlorométhylstyrène et ainsi réaliser son greffage sur les particules de polypropylène.

20 Pour améliorer l'accessibilité des groupements chlorométhyles qui sont des sites réactifs pour des fonctionnalisations ultérieures et certaines applications, on copolymérise le chlorométhylstyrène avec un monomère de réactivité proche tel que le styrène et ce,
25 afin d'espacer les groupements chlorométhyles. On polymérise en suspension dans un solvant organique, tel que le dioxanne.

Après polymérisation, la résine à base de polypropylène greffé est séparée du milieu réactionnel par
30 filtration et lavage au dioxanne pur afin d'éliminer les homopolymères résiduels. Après séchage, le taux de fonctionnalisation en groupements chlorométhyles est déterminé par une analyse centésimale du chlore.

On obtient ainsi des résines pelliculaires chlorométhylées à base de polypropylène, présentant une granu-
35

2588263

- 19 -

lométrie contrôlée.

Ces résines peuvent être utilisées avec succès en remplacement des résines de Merrifield, car d'une part, elles présentent une excellente stabilité dimensionnelle dans de nombreux solvants organiques jusqu'à 100°C, .
liées probablement au caractère semi-cristallin du polypropylène isotactique de base, et d'autre part les sites actifs présentent une grande accessibilité liée à leur nature pelliculaire.

On peut également envisager d'utiliser ces résines pelliculaires chlorométhylées dans des synthèses peptidiques séquentielles.

Exemple 11 :

Les résines pelliculaires chlorométhylées de l'exemple 10 sont ensuite utilisées en synthèse organique comme support du diméthylsulfoxyde (DMSO) greffé en tant que catalyseur de la réaction d'alkylation sélective du benzonitrile par le bromométhane.

L'opération de greffage du DMSO est effectuée en deux étapes. Dans une première étape, les groupements chlorobenzyles sont transformés en groupements méthylbenzylsulfures, qui sont dans une deuxième étape oxydés en groupements méthylbenzylsulfoxydes.

Une étude comparative de la cinétique de cette réaction par rapport à celles observées avec des résines supportées de type styrène divinylbenzène fonctionnalisé à 5 % et de type gel ou macroporeux, montre que les résines pelliculaires conformes à l'invention permettent d'obtenir une vitesse initiale de réaction plus importante que celle des résines classiques. Ainsi, cette vitesse initiale est environ trois fois supérieure avec les composés de l'invention par rapport à celle de la résine macroporeuse et est encore le double par rapport à celle de la résine type gel.

2588263

- 20 -

Exemple 12 :

Les résines pelliculaires chlrométhylées de l'exemple 10 sont quaternisées à l'aide de la triméthylamine. L'amination est réalisée en suspension dans le méthylal à raison de 50 g de résine pour 100 ml de ce composé. Après une heure de contact avec le solvant, on ajoute une solution aqueuse de triméthylamine à raison de 200 g/l. L'ensemble est ensuite chauffé pendant une quinzaine d'heures à 45°C pour obtenir une amination avec des rendements généralement d'au moins 80 %. Après réaction, la résine quaternisée est lavée avec du tétrahydrofurane sur verre fritté et est séchée sous vide à température ambiante.

Ces résines peuvent être avantageusement utilisées comme résines échangeuses d'ions, notamment comme résines échangeuses d'ions à cinétique d'échange rapide. L'excellente stabilité dimensionnelle de ces résines jusqu'à 100°C pallie avantageusement les inconvénients des résines actuelles du type styrène divinylbenzène.

Exemple 13 :

Par la technique décrite dans la demande de brevet du Demandeur déjà citée, on peroxyde par ozonisation des particules de polypropylène et le greffage du diméthyl aminoéthyl sur ces particules est effectué en suspension dans l'héptane à 65°C en utilisant un système oxydo-réducteur à base d'acétylacéonate ferrique et d'alpha-hydroxybenzylphénylacétone (benzoïne) pour générer des radicaux. Les particules pelliculaires obtenues après quaternisation à l'aide du sulfate de diméthyle conviennent parfaitement comme résines échangeuses d'ions et notamment comme résines d'ions à cinétique d'échange rapide.

2588263

- 21 -

Exemple 14 :

De manière connue, on fait passer un fil de silicone ensimé dont les filaments ont un diamètre de quatorze microns, à travers un lit fluidisé de particules de dix ou de vingt microns préparées selon l'exemple 5.

Toujours de manière connue, on enrobe ces fils imprégnés par coextrusion d'une gaine de polypropylène.

Ces fils sont avantageusement utilisés pour la fabrication par moulage de matériaux composites à fibres longues.

Les particules de polyoléfines semi-cristallines préparées conformément à l'invention, notamment sous forme sphérique, se caractérisent par une granulométrie aussi peu dispersée que possible. De la sorte, ces résines peuvent trouver de nombreuses applications.

On peut tout d'abord les utiliser sous forme de dispersion aqueuse lorsque ces particules ont par exemple une taille égale ou inférieure au micron.

Des particules de dimensions comprises entre dix et vingt microns sont particulièrement bien adaptées à des techniques faisant appel à la fluidisation, telles que le revêtement de surface, l'imprégnation de fibres, le greffage, la fabrication de matériaux composites renforcés ou non thermoplastiques.

Enfin, avec des particules dont les dimensions sont comprises entre dix et 250 microns, on peut réaliser des résines type pelliculaires par greffage en couronne de monomère fonctionnel.

Bref, ces particules peuvent recevoir toutes les applications connues des particules fines dont les dimensions sont peu dispersées.

2588263

- 22 -

REVENDICATIONS

1/ Procédé pour la fabrication de particules de polymères semi-cristallins, caractérisé en ce qu'il consiste :

- 5 - tout d'abord, à dissoudre ce polymère à chaud et sous agitation dans un solvant, jusqu'à obtenir une solution liquide homogène ;
- puis, à refroidir pour faire recristalliser le polymère sans faire apparaître une séparation de phase
- 10 liquide-liquide ;
- et enfin, à éliminer le solvant.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polymère est du polypropylène isotactique et en ce que le solvant est choisi dans le groupe constitué par le xylène, l'orthodichlorobenzène, le décahydronaphtalène et le décane.

15

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on refroidit la solution homogène de polymère soit en transvasant celle-ci dans un récipient à température ambiante, soit lentement dans le

20 récipient même de dissolution.

4/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que sous agitation, on ajoute à la solution chaude homogène de polymère de l'eau à une température proche

25 de celle de la solution de polymère jusqu'à obtenir une émulsion eau dans l'huile, avant d'effectuer le refroidissement.

5/ Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que lorsqu'on a obtenu l'émulsion eau dans l'huile, on continue à ajouter dans cette émulsion de

30 l'eau à une température proche de celle de l'émulsion, toujours sous agitation, jusqu'à obtenir l'inversion de phase (huile dans eau), avant d'effectuer le refroidissement.

35 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5,

2588263

- 23 -

caractérisé en ce que le polymère semi-cristallin est un polymère greffé.

5 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère semi-cristallin est greffé lors de la mise en solution et avant le refroidissement.

10 8/ Dispersion aqueuse de polymère semi-cristallin, caractérisée en ce qu'elle est formée par des particules obtenues par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

15 9/ Résines pelliculaires fonctionnalisées obtenues par greffage de monomères vinyliques, fonctionnalisés sur des particules de polymère semi-cristallins obtenues par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 5.

20 10/ Résines échangeuses d'ions, caractérisées en ce qu'elles comportent des particules pelliculaires fonctionnalisées selon la revendication 9.